

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-139529

⑤ Int.Cl.<sup>9</sup>C 08 J 3/24  
// C 08 L 83/05  
83/07

識別記号

CFH Z

庁内整理番号

7918-4F

LRN

6609-4 J

⑬ 公開 平成3年(1991)6月13日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 シリコーンゲルの改質方法

⑮ 特 願 平1-277797

⑯ 出 願 平1(1989)10月25日

⑰ 発 明 者 三 好 邦 彦 静岡県清水市天神1丁目8番18号  
 ⑰ 発 明 者 桜 井 敬 久 静岡県静岡市小阪2丁目38-36  
 ⑰ 発 明 者 山 崎 秀 夫 静岡県清水市江尻台町5-3 プラザハイツ清水B-406  
 ⑰ 出 願 人 株式会社シーゲル 東京都中央区築地4丁目1番1号

## 明 細 書

## 1 発明の名称

シリコーンゲルの改質方法

## 2 特許請求の範囲

ヒドロシリル化触媒たる白金系触媒を用い、未硬化状態のシリコーンゲルを付加反応せしめて硬化させる硬化工程の後、硬化したシリコーンゲルと、前記白金系触媒の失活作用を有する物質、錯、錯系化合物またはアミン化合物から選ばれた物質とを、その物質の気相および/または液相中にて反応せしめ、シリコーンゲル内部での以後の付加反応を停止させることを特徴とするシリコーンゲルの改質方法。

## 3 発明の詳細な説明

## 《発明の目的》

## 【産業上の利用分野】

本発明は、遮熱材、防曇材、梱包材として用いられるようになってきたシリコーンゲルの経時的な物性変化を少なくして、より安定した性能の発現できる素材を得ようとするシリコーンゲルの改

質方法に関するものである。

## 【発明の背景】

近時、ゲル状物質の優れた遮熱、防曇特性が注目され、各種回転機器やOA機器のインシュレータ、精密、光学、測定機器等のインシュレータや特殊梱包材、各種スポーツ用品の遮熱材等へ利用されるようになってきている。

特に、付加反応型のシリコーンゲルは、硬化時に副生物を生じない点で好まれて使われている。しかし、この付加反応型のシリコーンゲルより作られた製品、特にインシュレータでは、これを機器に組み込んだ場合、経時的に製品高古や硬度が変化して、機器の性能、特性に変化を生じることが問題となってきた。

すなわち、シリコーンゲルの硬化、つまり架橋反応では、反応の進行に伴い、ある架橋度より粘度が急激に増大し、いわゆる凝胶効果により、反応速度が著しく低下してくるため、見かけ上反応が終了したかのように観察されていたからである。しかし、実際は、未架橋成分が残存し、使用する

白金系触媒も極めて長時間その活性を維持していたため、室温放置でも、その後も極めてゆっくりではあるが反応が進行して硬度が高くなったり、既に積層に組み込まれている場合には損んだ状況下で硬化が進行し、延時的に高さが減少するクリープ現象として観察されたのである。そして、当然、問題とする振動と振動減衰材としてのシリコーンゲルとのバランスが外れ、共振点が増大して防振性能が低下する事象となっていたのである。

このため、硬度変化の影響に特に耐しいものに対しては、従来、アフターキュアと呼ばれる高温、長時間の後硬化処理工程を追加して、完全に未架橋成分を反応させようとするもので対処してきたが、この場合でも、完全反応の見極めが困難であることには変わりなく、また、処理に多大な時間とエネルギーが必要であると云う問題が生じていた。

#### 【発明を試みた技術的事項】

したがって、本発明は、このような現状に鑑みてなされたものであって、シリコーンゲルの特性

系触媒を使用して、ヒドロシリル化反応により架橋、硬化する付加反応型シリコーンゲルである。

この白金系触媒は、酸質、油、錳系化合物やアミン等の化合物と反応し易く、架橋、硬化を阻害するいわゆる触媒毒として、通常の硬化工程の際には敬遠されるものであるが、本発明においては、適当硬度に硬化させた後は、これら物質の触媒毒作用を逆に利用し、触媒を失活させて、未架橋成分が残存していても、これの反応を停止させる。

#### 【発明の具体的説明】

次に、本発明方法を具体的に説明する。

ここで、構成要素たるシリコーンゲルは、ジメチルシロキサン成分単位からなるもので、次式【1】で使用されるジオルガノポリシロキサン(A成分)：



【ただし、Rはアルケニル基であり、R<sup>1</sup>は脂肪族不飽和結合を有しない一価の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>は一価の脂肪族炭化水素基(R<sup>2</sup>のうち少なくとも50モル%はメチル基であり、アルケニル基

を阻害することなく、一旦適当硬度に硬化させた後は、それ以上硬化させないようにして、シリコーンゲルの物性を安定させ、さらには、これによって、シリコーンゲルによる製品の性能を安定させようとするものである。

#### 【発明の構成】

##### 【目的達成の手段】

したがって、本発明シリコーンゲルの改質方法は、ヒドロシリル化触媒たる白金系触媒を用い、未硬化状態のシリコーンゲルを付加反応せしめて硬化させる硬化工程の後、硬化したシリコーンゲルと、前記白金系触媒の失活作用を有する酸質、油、錳系化合物またはアミン化合物から選ばれた物質とを、その物質の気相および/または液相中に反応せしめ、シリコーンゲル内部での以後の付加反応を停止させることを特徴とする。

##### 【発明の作用】

シリコーンゲルとしては、ジメチルシロキサン成分単位からなるジオルガノポリシロキサンとオルガノハイドロジェンポリシロキサンとが、白金

を有する場合にはその含有率は10モル%以下である)であり、nはこの成分の25℃における粘度が100~100,000cStになるような数である」と、25℃における粘度が5000cSt以下であり、1分子中に少なくとも3個のSi原子に直接結合した水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン(B成分)とからなり、かつオルガノハイドロジェンポリシロキサン(B成分)中のSi原子に直接結合している水素原子の合計量に対するジオルガノポリシロキサン(A成分)中に含まれるアルケニル基の合計量の比(モル比)が0.1~2.0になるように調整された混合物を硬化させることにより得られる付加反応型シリコーンコポリマーである。

このシリコーンゲルについてさらに詳しく説明すると、上記A成分であるジオルガノポリシロキサンは、直鎖状の分子構造を有し、分子の両末端にあるアルケニル基Rが、B成分中のSi原子に直接結合した水素原子と付加して架橋構造を形成することができる化合物である。この分子末端に

存在するアルケニル基は、低級アルケニル基であることが好ましく、反応性を考慮するとビニル基が特に好ましい。

また、分子末端に存在する $R^1$ は、脂肪族不飽和結合を有しない一価の炭化水素基であり、このような基の具体的な例としては、メチル基、プロピル基およびヘキシル基等のようなアルキル基、フェニル基並びにフロロアルキル基を挙げることができる。

上記式〔1〕において、 $R^2$ は、一価の脂肪族炭化水素基であり、このような基の具体的な例としては、メチル基、プロピル基およびヘキシル基等のようなアルキル基並びにビニル基のような低級アルケニル基を挙げることができる。ただし、 $R^2$ のうちの少なくとも50モル%はメチル基であり、 $R^2$ がアルケニル基である場合には、アルケニル基は10モル%以下の量であることが好ましい。アルケニル基の量が10モル%を越えると架橋密度が高くなり過ぎて高粘度になりやすい。また、 $n$ は、このA成分の25℃における粘度が通常は

ロテトラシロキサン、 $HR_{1.2}SiO_{1.2}$ 単位と $SiO_{1.2}$ 単位とからなる共重合シロキサン、および、 $HR_{1.2}SiO_{1.2}$ 単位と $R^1_3SiO_{1.2}$ 単位と $SiO_{1.2}$ 単位とからなる共重合シロキサンを挙げることができる。ただし、上記式において $R^1$ は前記と同じ意味である。

そして、上記のB成分中のSiに直接結合している水素原子の合計モル量に対するA成分中のアルケニル基の合計モル量との比率が通常は0.1~2.0、好ましくは0.1~1.0の範囲内になるようにA成分とB成分とを混合して硬化させることにより製造される。この場合の硬化反応は、通常は白金系触媒を用いて行われる。このような白金系触媒の例としては、酸溶性元素状白金、塩化白金酸、酸化白金、白金とオレフィンとの錯塩、白金アルコラートおよび塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯塩を挙げることができる。このような触媒は、A成分とB成分との合計重量に対して通常は0.1ppm(白金換算量、以下同様)以上、好ましくは0.5ppm以上の量で使用される。このよ

うな触媒の量の上限については特に制限はないが、例えば触媒が液状である場合、あるいは溶液として使用することができる場合には、200ppm以下の量で充分である。

上記のB成分であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、A成分の硬化剤であり、Si原子に直接結合した水素原子がA成分中のアルケニル基と付加してA成分を硬化させる。

B成分は、上記のような作用を有していればよく、B成分としては、直鎖状、分岐した鎖状、環状、あるいは網目状などの種々の分子構造のものが使用できる。また、B成分中のSi原子には、水素原子の外、有機基が結合しており、この有機基は、通常はメチル基のような低級アルキル基である。さらに、B成分の25℃における粘度は、通常は5000cSt以下、好ましくは、500cSt以下である。

このようなB成分の例としては、分子両末端がトリオルガノシロキサン基で封鎖されたオルガノハイドロジェンシロキサン、ジオルガノシロキサンとオルガノハイドロジェンシロキサンの共重合体、テトラオルガノテトラハイドロジェンシク

のような触媒の量の上限については特に制限はないが、例えば触媒が液状である場合、あるいは溶液として使用することができる場合には、200ppm以下の量で充分である。

このようなA成分、B成分および触媒を混合し、硬化させて得られるシリコーンゲルは、JIS K(K-2207-1980 50g秤量)で測定した針入度が通常5~250度を有する。

このようなシリコーンゲルの硬度は、上記A成分の量を、B成分中のSiに直接結合している水素原子と架橋構造を形成することができる量よりも過剰に用いることにより調整することができる。また、他の方法として、両末端がメチル基であるシリコーンオイルを、得られるシリコーンゲルに対して5~75重量%の範囲内の量で予め添加することにより調整することもできる。

このようなシリコーンゲルは、上記のようにして調整することもできるし、また市販されているものを使用することもできる。本発明で使用する它可以である市販品の例としては、CF5027、

TOUGH-3、TOUGH-4、TOUGH-5、TOUGH-8 (補トーレシリコン製) や X32-802/cal1300 (信越化学工業製)、F250-121 (日本ユニカ製) を挙げることができる。

なお、上記のA成分、B成分および触媒の外に、原料、硬化促進剤、遮光剤、充填剤等を、得られるシリコンゲルの特性を損なわない範囲内で配合することもでき、また、微小中空球状のフィラーを混入してなるシリコンゲルを用いてもよく、このような材料に、日本ファイライト株式会社製造のファイライト (登録商標) や同社販売のエクスパンセル (登録商標) 等が例示できる。さらには、鉛粉末、金属繊維、ウイスキー、導電性フィラー、圧電性フィラー等も混入することができる。

具体的に、未硬化状態のシリコンゲルを付加反応せしめて硬化させる硬化工程としては、前記A成分、B成分および触媒を配合した未硬化状態のシリコンゲルを、所定の金型やトレイ、あるいはフィルムが敷かれたベルト面上等の成形面へ

ままの、以降硬化することのないシリコンゲルが得られるから、後は、従来と同様な工程へと回して従来通りに使用される。

ここで、本発明に使用される触媒を失活させる化合物は、容易にシリコンゲルの内部へ拡散して、シリコンゲルの反応基よりも早く上記白金系触媒と反応し、しかも両者で強固な化学結合を形成するものであればよく、有機、無機の何れをも同わないものであり、具体的には、硫黄系化合物としては、無機化合物として、硫酸カリ、硫酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ソーダ、亜硫酸ソーダ、ハイドロサルファイド、黄酸ヒドロキシアミンなどの硫酸塩、酸質、二硫化炭素、スルホキシル酸ソーダ (ロングリット) などが挙げられ、また、有機化合物としては、チオグリコール酸、チオグリコール酸アチルなどのチオグリコール酸とその誘導体、β-メルカプトプロピオン酸などのメルカプタン化合物、チオ酢酸、チオ尿素、スルホン酸塩、硫酸エステル塩などの界面活性剤などが挙げられる。また、燐系化合物として

と滅し出し、その後、必要により圧力を加えたりしながら、所定温度、所定時間、例えば、80℃1時間加熱して、所望硬度に硬化した、所望形状のシリコンゲルを得る。

ここまでの工程は通常と全く同じであるが、本発明方法においては、滅いて、硬化したシリコンゲル中に活性を失わずに存在する白金系触媒を失活させる工程を行う。

これには、今まで、いわゆる触媒毒として、硬化工程の阻害とされていた、硫黄、燐、銅系化合物やアミン等の有機もしくは無機化合物を含む雰囲気下に、今硬化させたシリコンゲルを入れ、白金系触媒と該化合物とを反応させる。

具体的には、上記化合物の気化した雰囲気たるオートクレーブや、それを水または酸に溶解した液体槽中に入れればよく、その際の温度条件としては、50～230℃望ましくは70～180℃程度とする。

その後、該処理されたシリコンゲルを取り出せば、従来品と形状、寸法等になんら変化がない

は、無機化合物として、燐酸、燐酸アンモニウム亜燐酸、次亜燐酸、ピロ燐酸ソーダ、酸性メタ燐酸ソーダ、トリポリ燐酸ソーダなどの燐酸及びその塩が挙げられ、また、有機燐化合物として、トリメチルフォスフェート、ジアルキルジチオ燐酸、亜燐酸エステルなどが挙げられる。さらにまた、銅化合物としては、各種塩化銅・硫酸銅類があり、その他ロタン塩類や硫酸第一銅などが挙げられ、アミン化合物としては、イミノビスプロピルアミン、トリエチルアミン、3-ジエチルアミノプロピルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、3-メトキシプロピルアミンなどが挙げられる。

本発明では、ヒドロシリル化触媒たる白金系触媒は、前記化合物雰囲気中で選択的に該化合物と反応して強固に結合し、その活性を失活するため、シリコンゲル中に未架橋成分がまだ存在しても、以降の反応は停止し、もって、シリコンゲルの硬度の経時的変化はその後なくなり、クリープ現象も大幅に減少されることとなる。

なお、シリコンゲルの構成成分であるディタ

一ター用化合物も、これら化合物と似た反応機構でヒドロシリル化触媒と反応するが、その目的は硬化温度以下での架橋反応の防止のため、予め常温で選択的に触媒と反応させておき、架橋反応時には、硬化温度以上で解離もしくは分解させて触媒活性を再度復活させるものである。これに対し、本発明に使用される化合物は、同じくゲルの反応系よりも素早く触媒と反応するが、触媒との結合は恒久的なものである。

#### 【実施例1】

そこで、付加反応型シリコーンゲルとしてトーレシリコーン（株）製のCP5027を、A液、B液の混合比を1:1として調整し、直径19mm深さ11.5mmの円筒穴たる金型内へ注入し、80℃1時間の硬化の後、更に100℃3時間かけて硬化させた。なお、このシリコーンゲル原料には、A液、B液の一方に白金系触媒が既に混合されているものである。

その後、室温放置して冷却し、金型から円筒型に成形されたシリコーンゲルを取り出し、評価用

サンプルとした。

続いて、容積約20ccのオートクレーブ中へ、粉末状の亜硫酸水素ナトリウム（試薬1級：関東化学（株）製）を約1g投入した後、仕切りをして、上部に評価用サンプルを入れ、オートクレーブの蓋を閉め、真空脱泡を2回繰り返して減圧状態のままオイルバスにより100℃1時間加熱した。その後、オートクレーブを常温、常圧に戻して前記サンプルを取り出し、実施例1処理品とした。

性能比較のため、JIS K-6301に準拠して、未処理品及び実施例1処理品の高さと圧縮係数を測定した後、圧縮永久歪測定装置へ両サンプルを設置して、初期圧縮量25%で100℃70時間のオープン中において加熱した。両JISに従い、設定時間経過後、圧縮係数の変化と永久圧縮歪量を測定したので、結果を表1に示す。

表1

サ ン プ ル 名	No.	圧縮弾性率	永久圧縮歪
		変化割合(%) 初期/12h後 (grf/cm <sup>2</sup> ) (圧縮率40%)	% (25%圧縮: 100℃70時間)
未 処 理 品	1	+58.9 283/444	52.2
	2	+78.3 258/481	48.8
	3	+72.4 258/444	41.7
実 施 例 1 処 理 品	4	+11.7 254/288	8.7
	5	+8.7 264/287	5.2
	6	+13.1 269/291	12.2

#### 【実施例2】

また、同一のオートクレーブ中に、評価用サンプルを入れ、更に、液状2-メルカプトエタノール（試薬：関東化学工業（株）製）約2ccを注射器で注入した後、2回減圧操作をおこない、減圧のままオイルバス中で100℃1時間加熱した。その後、室温、常圧に戻して実施例2処理品を得た。この実施例2処理品と未処理品とを一緒に、オープン中で100℃70時間加熱し、前記JISに従い圧縮係数の変化を測定したので、結果を表2に示す。

表 2

サ ン プ ル 名	圧縮弾性率 割合変化(%) 初期/圧後 (grf/cm <sup>2</sup> ) (圧縮率 40%)
未 処 理 品	+52.6 269/411
実 施 例 2 品	+0.3 270/272

## 【実施例 3】

さらに、液相処理の実施例として、下記の化合物それぞれを約 5 重量% 水溶液とした液中に評価用サンプルを投入した後、緩やかな条件下で 0.5℃1 時間加熱した。その後、室温に戻してから取り出し、実施例 3 処理品各々を得た。溶解した化合物は、A→亜硫酸水素ナトリウム(関東化学工業(株)製) B→ロングリット C(スーパーライト C・) (三菱瓦斯化学(株)製) C→スルフォネート系界面活性剤(エレミノール JS-20) (三洋化成工業(株)製)であった。前記 JIS に従い圧縮係数の変化を測定したので、結果を表 3 に示す。

表 3

サ ン プ ル 名	失 活 物 質	圧縮弾性率 割合変化(%) 初期/圧後 (grf/cm <sup>2</sup> ) (圧縮率 40%)
未 処 理 品		+73.8 249/432
実 施 例 3 処 理 品	A	+8.5 245/266
	B	+18.2 269/318
	C	+12.5 258/288

## 【発明の効果】

以上、本発明によれば、シリコーンゲル中の白

金系触媒はもはや活性を保持しておらず、目標とする硬度で架橋反応を停止させ得、所望硬度以上には硬化しないため、製品性能が安定し、以後の特性変化もほとんど無くなり、また、クリープ現象も大幅に改善される。

また、製造時間も短縮することができるようになった。

特許出願人

株式会社シーゲル

代表者 宇佐美盛嗣